

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 août 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/070882 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C07C 273/18

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/003262

(22) Date de dépôt international :

16 décembre 2004 (16.12.2004)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0315409 24 décembre 2003 (24.12.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BERNARD, Jean-Marie, Alphonse, Etienne** [FR/FR]; Lieu dit Les Mures, 320 route du Large, F-69440 SAINT-LAURENT D'AGNY (FR). **REVELANT, Denis** [FR/FR]; 4 rue Bossuet, F-69740 GENAS (FR). **AMOUYAL, Cédric** [FR/FR]; 2 rue Emile Combes, F-69520 GRIGNY (FR).

(74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** etc.; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SYNTHESIS OF ACYLUREAS AND COMPOSITION COMPRISING ACYLUREAS

(54) Titre : SYNTHÈSE D'ACYLUREES ET COMPOSITION COMPORTANT DES ACYLUREES

(57) Abstract: The invention relates to a method for the synthesis of a polyisocyanate composition comprising acylureas. According to the invention, an initial composition containing derivatives comprising at least two isocyanate functions is subjected to the action of at least two acids, whereby at least one of said acids is a strong acid (pKa = 3) and at least one is a medium strength acid (3 = pKa = 6), at a temperature that is equal to or greater than 50 °C. The invention is suitable for coatings.

(57) Abrégé : La présente invention vise un procédé de synthèse de composition polyisocyanate comportant des acylurées. Dans ce procédé l'on soumet une composition dite initiale comportant des dérivés comportant au moins deux fonctions isocyanate à l'action d'au moins deux acides dont l'un au moins est un acide fort (pKa = 3) et dont un autre au moins est un acide de force moyenne (3 = pKa = 6) à une température au moins égale à 50°C. Application aux revêtements.



WO 2005/070882 A2

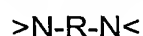
SYNTHESE D'ACYLUREES ET COMPOSITION COMPORTANT DES ACYLUREES

La présente invention a pour objet des compositions comportant
5 des acylurées et un procédé pour obtenir de telles compositions : il vise également un procédé amélioré conduisant à des oligomères à base de biuret.

Pour replacer la présente invention dans le contexte industriel et sémantique il convient de procéder à un certain nombre de rappel et de préciser ou remémorer un certain nombre de définition.

10 Dans leur majorité, les compositions polyisocyanates sont le plus souvent formées de dérivés issus d'oligocondensation de molécule(s) unitaire(s) di-, tri, voire tétra isocyanate.

Un tel type de molécule est qualifié de « monomères » et est susceptible d'être obtenues par phosgénation d'une diamine primaire, éventuellement
15 porteuse d'une, voire de deux, autres fonctions amine primaire. Ainsi une telle molécule contient un motif constitué d'une chaîne carbonée porteuse d'au moins deux azotes (provenant de la diamine à phosgéner), motif que l'on désignera par « motif di-amino » dans la suite de la description. Le motif di-amino sert ici de vestiges ou de trace de l'existence passée ou présente d'un monomère
20 isocyanate : ainsi le motif di-amino est de structure



où R représente un radical hydrocarboné qui est le reste d'un monomère isocyanate après ignorance de deux fonctions isocyanates. Bien entendu R ne présente aucune des fonctions créées lors de l'oligomérisation d'une fonction
25 isocyanate, à savoir les fonctions carbamate, urée (y compris biuret), allophanate, biuret et celles qui sont mentionnées à l'occasion de la description des oligocondensation (y compris oligomérisation). La masse moléculaire de -R- est au plus égale à 200. R peut comporter un autre groupe « amino » dans le cas des monomères trifonctionnel comme le LTI, le NTI et l'UTI.

30 Les signes « amino » N< et >N signifient que l'azote peut être engagé dans toute fonction telle que fonction isocyanate, amine, amide, imide, urée et notamment les fonctions engendrées par les réactions d'oligomérisation.

Ces motifs di-amino se retrouve dans la quasi-totalité des oligocondensation et dans l'immense majorité des transformations des fonctions

isocyanates. Cette constatation permet de faire référence au nombre de motifs di-amino pour indiquer notamment l'état de condensation des et des oligocondensats (y compris oligomères) voire des polycondensats, et même en cas d'hétérocondensats (auxquels cas on pourra avoir plusieurs types de motifs di-amino).

Selon l'usage courant en chimie, lorsqu'une fonction a donné son nom à une famille de composés, comme c'est le cas pour les isocyanates, on définit le caractère aromatique ou aliphatique selon le point d'attache de la fonction considérée. Lorsqu'un isocyanate est situé sur un carbone de nature aliphatique, alors on considère que le composé isocyanate est lui-même de nature aliphatique. De même, lorsqu'une fonction isocyanate est rattachée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de nature aromatique, alors on désignera l'ensemble du monomère par l'expression isocyanate aromatique.

Pour expliciter ce point on peut rappeler que :

- On considère comme aromatique toute fonction isocyanate dont le point d'attache est un maillon d'un cycle aromatique.
- on considère comme aliphatique toute fonction isocyanate dont le point d'attache (de l'azote bien sûr) est un carbone d'hybridation sp^3 .

Parmi les isocyanates aliphatiques on peut faire les distinctions suivantes :

- On considère comme cycloaliphatiques, toute fonction isocyanate aliphatique dont le point d'attache est distant d'un cycle le plus proche d'au plus un carbone (il est même de préférence, est reliée directement à lui).
- On considère comme secondaire toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone sp^3 secondaire (c'est-à-dire un carbone relié à deux carbones et à un hydrogène).
- On considère comme tertiaire, toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone sp^3 tertiaire, (c'est-à-dire un carbone relié à trois carbones).
- On considère comme néopentylique toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un carbone sp^3 , lui-même

porté par un carbone tertiaire (c'est-à-dire compte non tenu de la dernière liaison, un carbone relié à trois carbones).

- On considère comme linéaire toute fonction isocyanate dont le point d'attache est porté par un méthylène sensu stricto ($-\text{CH}_2-$), lui-même porté par un carbone sp^3 exocyclique et non tertiaire.

En ce qui concerne les monomères, on entend pour la suite de la description par :

- Aliphatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques ;
- Aromatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aromatiques ;
- Mixte tout monomère dont une fonction au moins est aliphatique et dont une fonction au moins est aromatique ;
- cycloaliphatique tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques et dont une au moins est cycloaliphatique ;
- aliphatique linéaire tout monomère dont toutes les fonctions isocyanates sont aliphatiques, dont aucune n'est cycloaliphatique et dont une au moins est linéaire, ou qui présentent au moins un enchaînement polyméthylène, libre en rotation, et donc exocyclique, $(\text{CH}_2)_\pi$ où π représente un entier au moins égal à deux 2.

Si l'on détaille un peu plus, les isocyanates monomères peuvent être :

- ♦ aliphatiques, y compris cycloaliphatiques et arylaliphatiques (ou araliphatique), tels que :

- comme aliphatique linéaire (ou simples), les polyméthylènediisocyanates monomères qui présentent un ou des enchaînements polyméthylène exocycliques $(\text{CH}_2)_\pi$ où π représente un entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8 et notamment l'hexaméthylène diisocyanate l'un des méthylène pouvant être substitué par un radical méthyle ou éthyle comme c'est le cas du MPDI (méthyl pentaméthylène diisocyanate);

- comme aliphatique cyclique (ou cycloaliphatique) : partiellement "néopentylique" et cycloaliphatique ; l'isophorone diisocyanate (IPDI) ;
 - comme aliphatique cyclique (cycloaliphatique) diisocyanate ceux dérivés du norbornane ou les formes hydrogénées (hydrogénation du noyau conduisant à un cycle diaminé ensuite soumis à une isocyanatation par exemple par phosgénation) des isocyanates aromatiques ;
 - comme araliphatiques les arylènedialcoylènediisocyanates (tel que $\text{OCN-CH}_2\text{-}\Phi\text{-CH}_2\text{-NCO}$; dont une partie est réputée aliphatique linéaire, à savoir ceux dont la fonction isocyanate est distante des noyaux aromatiques d'au moins deux carbones tels que $(\text{OCN-}[\text{CH}_2]_t\text{-}\Phi\text{-}[\text{CH}_2]_u\text{-NCO})$ avec t et u supérieur à 1 ;
- ♦ ou encore aromatiques tels que le toluylène diisocyanate mentionné ici pour mémoire mais dont, en revanche, la forme hydrogénée est réputée cycloaliphatique et est intéressante tel les 1,3 et 1,4 BIC (Bis(isocyanatométhyle Cyclohexane)).

D'une manière générale la masse moléculaire d'un monomère ne dépasse pas 300 et est au moins égal à 100.

Selon la présente invention, il est souhaitable que les monomères aliphatiques linéaires soient utilisés au moins en partie pour la mise en œuvre de la présente invention aussi peut-on ajouter à ceux qui sont mentionné ci dessus, les dérivés de la lysine et notamment le LDI (Lysine Di-Isocyanate, issu d'ester de la lysine), LTI (lysine tri-isocyanate, issu de l'ester de la lysine avec l'éthanolamine), le NTI (NonylTri-Isocyanate $\text{OCN-(CH}_2)_4\text{-CH(CH}_2\text{-NCO)-(CH}_2)_3\text{-NCO}$), l'UTI (Undécyle Tri-Isocyanate $\text{OCN-(CH}_2)_5\text{-CH(-NCO)-(CH}_2)_5\text{-NCO}$).

La plupart de ces monomères ont une tension de vapeur trop élevée pour répondre aux contraintes réglementaires relatives à la sécurité du travail. Aussi alourdit-t-on ces molécules en les polycondensant.

Ces condensations mettent en jeu les fonctions isocyanates. Les « monomères » étant polyfonctionnel en isocyanate, ces condensations pourront avoir lieu sur deux ou plusieurs fonction isocyanate d'une même

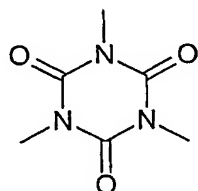
molécule. Il s'ensuit que ces réactions pourront conduire à des oligomère plus ou moins lourds selon le taux de transformation des isocyanates

On rappellera ci-après les principaux polycondensats :

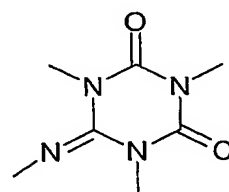
- 5 Les dérivés obtenus par "trimérisation", c'est-à-dire que l'on condense trois fonctions isocyanate appartenant à trois molécules différentes pour former un cycle isocyanurique porteur de trois groupes eux-mêmes porteurs d'une fonction isocyanate.

On peut rappeler les principaux motifs, fonctions ou cycles susceptibles de se former à l'occasion de la trimérisation :

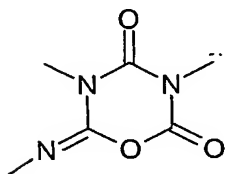
10



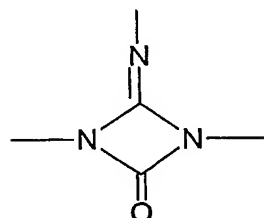
cycle isocyanurique



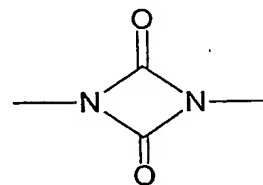
cycle 4,6-dioxo-2-imino-hexahydro-1,3,5-triazine



cycle iminoxadiazinedione

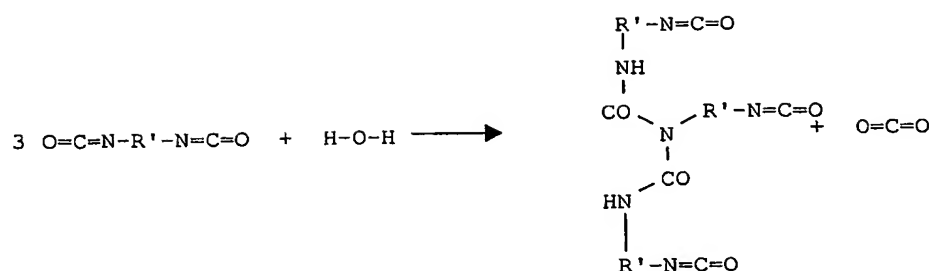


2-imino-4-oxo-1,3-diazétidine

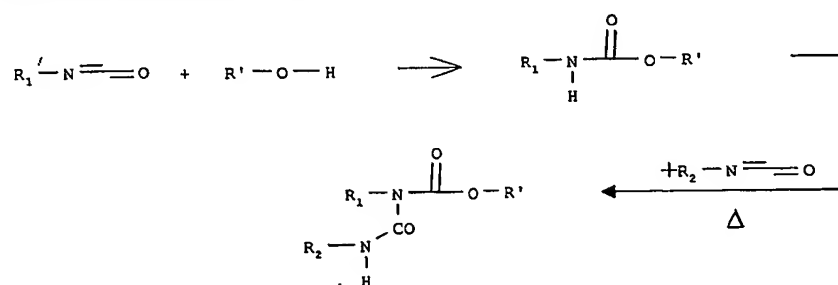


uretidine-dione

- 15 Une autre manière d'alourdir la molécule est de les faire se condenser les unes sur les autres en présence d'eau pour former un dérivé porteur de trois fonctions isocyanates que l'on désigne sous l'expression de biuret. La réaction ci-après montre la réaction dans le cas le plus fréquent c'est-à-dire le cas où les trois molécules à condenser sont les mêmes :



On peut également condenser ces monomères sur des alcools, notamment des polyols, ce qui donne des composés polyfonctionnels, carbamates puis allophanates.



Dans les compositions polyisocyanates, le plus souvent l'on trouve, à côté des polycondensats majoritaires, des quantités mineures de divers type de condensation.

Dans leur grande majorité, les isocyanates étaient, jusqu'il y a peu, essentiellement dissous dans des solvants organiques. L'utilisation de solvants organiques est de plus en plus souvent critiquée par les autorités en charge de la sécurité du travail, car ces solvants, ou du moins certains d'être eux, sont réputés toxiques ou chronotoxiques. C'est la raison pour laquelle on essaye de développer de plus en plus des techniques qui ne contiennent que peu de solvant, voire qui soient sans solvant.

En particulier, pour diminuer l'utilisation de solvant organique, dont la présence est réputée toxique pour ceux qui le manipulent et néfaste pour l'environnement, l'on a proposé de mettre au point des compositions isocyanates moins visqueuses. Cet abaissement de viscosité permet de réduire la quantité de solvant et rend les compositions plus aptes à être émulsionnées.

Parmi les compositions polyisocyanate oligomériques les plus utilisées, on peut citer notamment le mélange d'oligomère présentant un motif biuret et désigné familièrement par « biuret ».

5 Ce biuret est actuellement réalisé par action de l'eau sur des monomères isocyanate en présence de quantité très faible, d'acide.

Le taux de transformation du monomère est de l'ordre de 45%.

Dans le cas où le monomère est de l'hexaméthylène diisocyanate la viscosité du produit résultant de la synthèse après distillation du monomère est de l'ordre de 9000 mPa.s.

10 Cette synthèse présente deux inconvénients notables : la formation d'uréides insolubles qu'il convient d'éliminer et d'autre part la viscosité relativement élevée du produit après distillation du monomère.

Par ailleurs le marché demande des compositions présentant une haute fonctionnalité.

15 C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de procurer un procédé qui réduise ou supprime la formation d'uréides insolubles.

Un autre but de la présente invention est de procurer des compositions isocyanate à groupement biuret.

20 Un autre but de la présente invention est de procurer un procédé qui permette de réduire la viscosité de la composition finale pour le même taux de transformation du ou des monomères(s), la mesure de la viscosité étant réalisée dans les conditions dites normales, après élimination du, ou des, monomère(s) résiduel(s) (les compositions visées présentent en masse au plus 1%, avantageusement au plus 0,5%, de préférence au plus 0,2%, plus
25 préférentiellement au plus 0,1%). Pour la mesure de la viscosité voir norme NFT30-029 (octobre 1980).

Un autre but de la présente invention est de procurer des compositions à groupement biuret qui présente une viscosité réduite.

30 Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions polyisocyanates à fonctionnalité élevée, qui peuvent être utilisées seule ou en mélange avec d'autre.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un procédé de synthèse de composition polyisocyanate comportant des acylurées caractérisé par le fait que l'on soumet une composition dite initiale

comportant des dérivés comportant au moins deux fonctions isocyanate à l'action d'au moins deux acides dont l'un au moins est un acide fort ($pK_a \leq 3$) et dont un autre au moins est un acide de force moyenne ($3 \leq pK_a \leq 6$) à une température au moins égale à 50°C.

- 5 Pour la force des acides l'on pourra se référer à l'ouvrage : « The determination of ionisation constants by ALBERT & SERJEANT » éditeur: Chapman and Hall Ltd (1971)

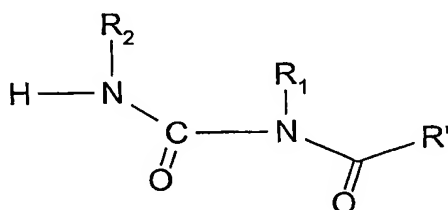
Les superacides (constante de Hammett supérieure à 13) tel que l'acide triflique ou le bis triluorométhylsulfonimide ne sont pas préférés.

- 10 Les acides, forts ou faibles, peuvent être introduit (totalement ou partiellement) sous la forme d'un précurseur, susceptible de libérer l'acide par thermolyse (comme par exemple les iodoniums d'acide selon l'un des définitions ci dessus) ou par hydrolyse (comme les anhydrides d'acide, symétriques ou non, y compris les halogénures d'acide lorsque les anions halogénures ne sont pas
- 15 une gêne).

Il est préférable que la température soit à une température au moins égale à 50°C. et même au moins égale 100°C. Pour les acides carboxyliques aromatiques on préfère des températures au moins égale à 110°C et même à 130°C.

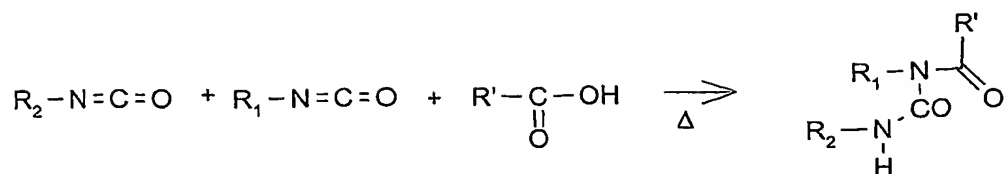
- 20 La réaction est le plus souvent menée à une température d'au plus 200°C, avantageusement d'au plus 180°C, de préférence d'au plus 160°C.

Dans ces conditions opératoires il se forme des composés présentant un motif n-acylurée (figure 1) :



- 25 Dans cette formule R_2 , et R_1 , identique ou différent, représentent le reste d'un isocyanate, le plus souvent d'un monomère, après ignorance d'une fonction isocyanate (bien sûr, celle qui a réagi), R' est le reste d'un acide carboxylique après ignorance d'une fonction carboxylique (bien sûr, celle qui a réagi).

- 30 La réaction peut globalement s'écrire :



Il y a un dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone) non figuré ici.

Il est préférable que dans le mélange initial au moins un des dérivés isocyanates soit un monomère (c'est-à-dire qu'il ne comporte qu'un motif di-amino tel que défini ci dessus). Il est également souhaitable que, compte non tenu des éventuels solvants, ledit mélange initial comporte en masse au moins le tiers et même la moitié, avantageusement les 2/3, de préférence les ¾ de monomère(s). Le plus souvent le mélange initial est constitué uniquement de monomère (aux impuretés et solvant près). Dans ce dernier cas le dérivé monomère, ou les dérivés monomères, représentent au moins 90%, avantageusement 95% en masse de la dite composition initiale.

Avantageusement le dérivé monomère, ou quand il y en a plus d'un, au moins un des dérivés monomères, est au moins partiellement aliphatique, c'est-à-dire qu'au moins une des, avantageusement deux des, de préférence toutes les fonctions amines du motif di-amino est portée par un carbone d'hybridation sp^3 .

Selon une mise en œuvre avantageuse de la présente invention la synthèse des acylurées peut être menée dans le même milieu réactionnel la synthèse de biuret. Ainsi ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret. Pour ce faire ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide (c'est-à-dire sous la forme vapeur ou liquide).

Bien entendu, comme cela est réalisé dans les installations actuelles, l'eau doit être finement dispersée.

Avantageusement ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, le rapport molaire entre l'amine (engendrée ou introduite) et la somme des monomères exprimé en mole étant choisi dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire contenant les bornes) allant de 1/2 à 1/50, avantageusement dans celui allant de 1/3 à 1/25.

La synthèse des acylurées peut être menée avant la, après la, ou conjointement à la préparation des dérivés à fonction biuret. Avantageusement ladite composition initiale est mise en contact avec de l'eau en présence desdits acides moyen(s) et fort(s).

5 L'acide fort est avantageusement choisi parmi les organiques, et notamment les acides, aliphatiques ou aromatiques, sulfoniques, phosphoniques y compris carboxyliquephosphonique, ester phosphoriques, acide perhalogénoalcanoïques. Il est à noter que ledit acide carboxylique phosphonique est un acide qui rassemble dans une même molécule un acide fort
10 et un acide moyen selon la présente invention. Dans ce type de cas il est possible de ne prévoir qu'un seul acide. Ce type d'acide conduit à une acylurée possédant des propriétés tensio-active marquée.

Selon un mode préféré de la présente invention ledit acide fort présente outre son acidité forte une autre acidité, en général moyenne. Dans ce cas il est
15 préférable que les hydrogènes acides soient distants de 3 (comme par exemple dans un acide phosphonique non esterifié) ou 4 atomes (comme par exemple dans l'acide oxalique, mais ce dernier n'est pas préféré car il risque d'être instable à la température d'utilisation).

Selon une mise en œuvre avantageuse de la présente invention les
20 acides moyens sont choisis parmi les acides carboxyliques, aliphatiques ou aromatiques.

Dans la mesure où ils sont stables, ces acides peuvent comporter des fonctions éthers ou thioéthers. En particulier ils peuvent comporter des fragments "oxyde d'alcène" et en particulier "oxyde d'éthylène".

25 Ainsi, les composés porteurs d'au moins une fonction acide carboxylique sont des composés aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques. Ils comportent au moins une fonction acide carboxylique et au plus 6 de préférence au plus 2. Le nombre de carbone est compris entre 2 et 20 de préférence entre 2 et 12. Ils peuvent comporter des hétéroatomes ou des
30 fonctions telles qu'esters ou carbonates ou éthers...

A titre d'exemples non limitatifs de composés comportant au moins une fonction carboxylique on peut citer l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide isobutyrique, l'acide pivalique, l'acide benzoïque, l'acide undécanoïque, l'acide stéarique, l'acide cyclohexane carboxylique et leurs homologues ramifiés.

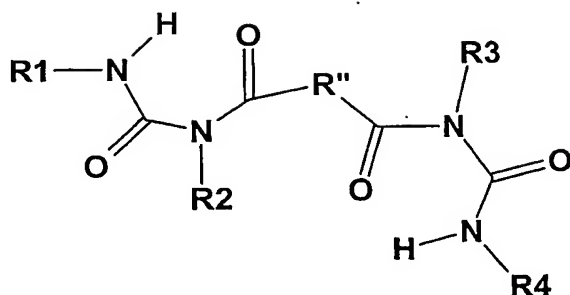
A titre d'exemples non limitatifs de composé comportant au moins deux fonctions carboxyliques l'acide adipique, l'acide dodécanedioïque, l'acide undécanedioïque l'acide glutarique et leurs homologues ramifiés tels que l'acide 2 éthyl hexanoïque, le 2 méthyl pentanoïque, le 2 éthyl succinique.

5 Les acides insaturés peuvent aussi être utilisés surtout si une opération de réticulation double est envisagée sur la composition. Les acide tels que les acryliques, méthacryliques, fumariques peuvent être utilisés. Il convient alors toutefois d'ajouter des piège à radicaux inhibant la polymérisation vinylique. De tels pièges sont bien connus l'homme du métier

10 Si l'on privilégie l'abaissement de viscosité, il est préférable d'utiliser des monoacides aliphatiques ou aromatiques d'au plus 15, avantageusement d'au plus 12, de préférence d'au plus 10 atomes de carbone. Ces monoacides ont avantageusement au moins deux carbones avantageusement au moins 3, de préférence au moins 4. Il est également préférable que ces acides présentent au
15 moins un carbone secondaire.

Si l'on privilégie la haute fonctionnalité les acides moyens peuvent être des di- ou des tri-acides. Dans ce cas il est le plus souvent opportun de choisir un tel polyacide de manière que la formation des imides cycliques ne soit pas favorisée. Par exemple on peut choisi la molécule de façon que la distance entre
20 deux fonctions carboxyliques soit suffisante et/ou que la géométrie de la molécule soit telle que la formation des imides cycliques ne soit pas favorisée. Ainsi, comme cela est bien connu de l'homme du métier, pour mettre en œuvre une telle option le nombre de carbones (ou d'atomes caténares si la chaîne n'est pas purement carbonée) entre deux fonctions carboxyliques est au moins
25 égal à 5, ou bien la géométrie n'y est pas favorable comme dans le cas de l'acide téréphtalique ou l'acide méta ou para phénylène diacétique ; ou bien ces deux conditions sont remplies.

Le diacylurée (simple) correspond à la formule



où R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents, représentent le reste d'un isocyanate, le plus souvent d'un monomère (cf. ceux qui sont cités dans la présente description et les préférences qui sont établies), après ignorance d'une
 5 fonction isocyanate (bien sûr, celle qui a réagi), R'' est le reste d'un acide dicarboxylique après ignorance de deux fonctions carboxyliques (bien sûr, celles qui ont réagi).

Il est à signaler que l'on peut remplacer, totalement ou partiellement, les acides moyens par des amides carboxyliques porteur d'au moins un hydrogène
 10 sur l'azote pour faire des acylurées. Toutefois ces acylurées ne réagissent qu'une fois avec un dimère ce qui les rend moins intéressant que celles issues des acides carboxyliques.

Il est à noter que la frontière entre acides forts et acides moyens permet que les acidités soit proches (voire même qu'il y ait un léger recouvrement), mais
 15 le système fonctionne mieux lorsque au moins un des acides moyens présente une acidité significativement plus faible que celle d'au moins un des acides forts. Ainsi il est souhaitable que le pK_a de l'acide fort diffère de celui de l'acide moyen, d'au moins un d'au moins une unité, avantageusement 2. Dans le cas d'une pluralité d'acide forts et/ou d'acide moyens la règle s'énonce comme ci-
 20 après. Il est souhaitable que le pK_a d'au moins un des acides forts diffère d'au moins une unité de pK, avantageusement 2, de celui d'au moins un des acides moyens, avantageusement de tous ceux des acides moyens.

La teneur en acide(s) fort(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides fortes exprimée en équivalent, et la
 25 somme des monomères exprimé en mole soit au moins égal à 0,1‰, avantageusement à 0,5 ‰, de préférence à 1 ‰.

Du côté de la valeur supérieure il est souhaitable que la teneur en acide(s) fort(s) soit choisie de manière que le rapport molaire entre la somme

des fonctions acides forte exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimé en mole soit au plus égal à 2%, avantageusement à 1 %.

La teneur en acide(s) moyen(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme (numérateur) des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme (dénominateur) des monomères exprimée en mole soit
5 au moins égal à 2 ‰, avantageusement à 5 ‰, de préférence à 1 %.

Si l'on désire maximiser l'effet d'abaissement de viscosité, il est préférable de limiter la quantité des acides moyens mise en jeu dans la réaction. Cette quantité est une teneur quant la totalité des acides et de(s) monomère(s)
10 sont introduit dès le début. La quantité en acide(s) moyen(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au plus égal à 10%, avantageusement à 5 %. Dans le cas où l'on ne privilégierait pas la viscosité il est possible de monter à 20%.

15 En ce qui le concerne ledit acide fort, ou le mélange d'acides forts, est introduit le plus souvent avant que l'on commence à chauffer le mélange réactionnel.

Il est le plus souvent introduit sous une forme diluée avantageusement par au plus 50 fois, de préférence par une à vingt fois sa masse de diluant.

20 Selon une mise en œuvre de la présente invention ledit acide fort est dilué dans de l'eau ; en d'autres termes le diluant est d'eau ou un mélange aqueux.

Selon un mode de réalisation de la présente invention ledit acide fort est dilué dans un alcool de C1 à C14, avantageusement de C3 à C10.

25 Selon une mise en œuvre préférées de la présente invention ledit acide fort est dilué dans ledit acide moyen, ou un mélange desdits acide moyen.

Dans le cadre d'une synthèse simultanée de biuret et d'acylurées, il convient de rappeler les séquences usuelles et comment s'insère la synthèse de l'acylurée.

30 Le procédé de synthèse consiste en la suite des opérations suivantes

- introduire dans un réacteur un isocyanate de préférence diisocyanate ou un mélange d'isocyanates
- ajouter au mélange d'isocyanates le(s) composé(s) carboxylique(s) ou le ou les amides

- ajouter le catalyseur ou le mélange de catalyseurs de biurétisation comportant au moins une fonction acide fort et une fonction acide carboxylique
- chauffer le mélange à une température de 140°C environ
- 5 - injecter l'agent de biurétisation, l'eau de telle manière que l'on contrôle le dégagement de gaz carbonique (bioxyde de carbone)
- maintenir le milieu réactionnel à une température comprise entre 130°C et 160°C pendant un temps compris entre 1 et 5 heures
- éliminer le, ou les, monomère(s) isocyanates n'ayant pas réagi par un
- 10 procédé adapté tel que la distillation sous vide sur un appareil à film mince
- récupérer la composition polyisocyanate biuret acylurée.

Un autre but de la présente invention est de procurer des composition polyisocyanate ayant une viscosité réduite et/ou un fonctionnalité élevée.

- Ce but, et d'autres qui apparaîtront par la suite, est atteint au
- 15 moyen d'une composition polyisocyanate comportant des acylurées.

Ces compositions peuvent être obtenues soit par le procédé qui co-synthétise les acylurée et les oligomères non acylés (tel le biuret) et qui vient d'être exposé, soit par mélange d'acylurées préparée isolément. La seconde voie est plus coûteuse, mais plus efficace pour l'abaissement de viscosité.

- 20 Les acylurées selon la présente invention permettent de modifier les propriétés des compositions polyisocyanates usuellement mises sur le marché (cf. l'introduction).

- Il est préférable que les acylurées soient aussi légères que possible, c'est à dire qu'elles soient avantageusement constituées d'au plus 5 motifs di-
- 25 amino.

- En effet la réaction peut se faire sur toute fonction isocyanate, que cette fonction appartienne à un monomère ou qu'elle appartienne à un oligomère. Pour que les acylurées aient un effet favorable marqué, il est préférable qu'elles n'incorporent que peu de monomères et donc qu'elle ne présente que peu de
- 30 motifs di-amino tels que définis ci dessus.

Rappelons que le monoacylurée (correspondant à un monoacide carboxylique) ne comporte que deux motifs di-amino.

Que le bis acylurée correspond à trois monomères (et deux acides mono carboxyliques) et présente donc trois motifs di-amino.

Que les diacylurées issues des diacides comporte 4 motifs di-amino ;
que l'acylurée d'un trimère vrai ou d'un biuret vrai présente 4 motifs di-amino.

Pour améliorer les propriétés de viscosité d'une composition il est
5 souhaitable qu'elle comporte au moins au moins 1% (en masse),
avantageusement au moins 1,5%, de préférence au moins 2% en masse
d'acylurées d'au plus 5 motifs di-amino, et même d'au plus 3 motifs di-amino.

Avantageusement une telle composition comporte au moins 1%
10 (masse), de préférence 1,5%, plus préférentiellement au moins 2% de
monoacylurée.

Les compositions selon la présente invention visent aussi à augmenter
la fonctionnalité, dans ce cas elles peuvent comporter en masse au moins 2%
15 diacylurée correspondant à un acide au moins bifonctionnel tel que l'acide
adipique, avantageusement au moins 5%, de préférence au moins 10%.

Bien évidemment les compositions selon la présente invention peuvent
comporter à la fois des monoacylurée et des diacylurées et répondre aux
contraintes des deux alinéas précédents.

20 La présente invention est particulièrement bien adaptée aux
compositions à base de fonction biuret.

Aussi, selon la présente invention, il est souhaitable que les
compositions comportent en masse au moins 10%, avantageusement 15, de
préférence 25% de biuret vrai (c'est à dire ne comportant qu'un seul fonction
25 biuret et trois motifs di-amino).

La présente invention est surtout intéressante pour les compositions
fortement condensées et comportant une teneur relativement importante en
oligocondensats lourds, aussi est-il souhaitable qu'une telle composition
comporte en masse au plus les 4/5, avantageusement 2/3, de préférence au
30 plus la moitié de biuret vrai (trois motifs biurets).

Pour généraliser aux différents condensats, y compris à fonction
isocyanurique, et dans le même ordre d'idée, il est souhaitable que le rapport
massique entre la somme des mono acylurées (numérateur) et la somme des

oligomères d'au moins six motifs di-amino est au moins égale à 2%, avantageusement à 5%, de préférence à 7%.

En général pour éviter que la fonctionnalité ne pâtisse pas de la présence des acylurées, le rapport massique entre la somme des
5 monoacylurées (numérateur) et la somme des oligomères d'au moins six motifs di-amino est au plus égal à 50%, avantageusement à 40%, de préférence à 20%.

Si l'on revient plus spécifiquement au biuret, le taux de transformation des monomères isocyanates dépend des ratios NCO / agent de biurétisation et NCO
10 / fonctions carboxyliques et / ou amides. Plus le ratio NCO / nucléophiles (composés à Hydrogène mobile) est grand moins le taux de transformation en fonctions isocyanates est élevé. Par ailleurs plus le taux de transformation est élevé et plus la viscosité des compositions polyisocyanates obtenues est élevée. En fonction des compositions polyisocyanates à obtenir, on fixe le ratio NCO /
15 nucléophiles (composés à Hydrogène mobile) qui détermine le taux de transformation des fonctions isocyanates ou le taux de transformation des monomères isocyanates. En général le taux de transformation des monomères est compris entre 5 et 90 % de préférence entre 10 et 60%.

De manière surprenante, comparativement aux biurets classiques obtenus à partir de hexaméthylène diisocyanate (HDI), les composés objets de l'invention
20 se caractérisent par une plus faible viscosité ce qui présente un intérêt pour diminuer les composés organiques volatils rejetés dans l'atmosphère. La viscosité des composés objets de l'invention est fonction bien évidemment du monomère isocyanate engagé, les composés cycloaliphatiques donnant des
25 viscosités généralement plus élevées que les dérivés isocyanates aliphatiques (qualifié dans la présente description de « linéaires ») à courte chaîne (4 à 10 chaînons).

Selon une mise en œuvre préférées de la présente invention, les compositions
30 de l'invention obtenues par le procédé se caractérisent par

- la présence d'au moins 5 % en composés à motifs biuret vrai
- la présence d'au moins 1,5 % en composés acylurée vrai
- un titre NCO compris entre 0,5 et 25 % en poids de NCO pour 100 g de composition, de préférence compris entre 1 et 20 %.

- la présence de composés polybiuret et/ou acylurée

Les composés objets de l'invention peuvent être utilisés pour la synthèse de dérivés fonctionnels ou la préparation de compositions pour revêtements
5 appliqués sur des surfaces organiques ou minérales (métal, plastiques, bois, tissu, cuir, béton, ...) à des fins décoratives, fonctionnelles et/ou de protection,

Les composés de la présente invention peuvent aussi être incorporés dans la fabrication de matériaux à base de polyuréthannes (mousses), d'élastomères,
10 de fibres ou de caoutchoucs.

Les domaines d'application sont donc très divers (peintures, vernis, adhésifs, pneumatiques ...) et concernent aussi bien des applications d'intérieur, qu'extérieur ou exposés à des milieux particuliers (matériaux immergés dans
15 l'eau...).

Les composés de l'invention présentent des indices de coloration faible inférieur à 200 hazen.

20 Les fonctions isocyanates portées par les composés de l'invention du mélange final peuvent être fonctionnalisés définitivement ou temporairement, totalement ou partiellement par différents composants nucléophiles qui peuvent être choisis parmi

- les agents de masquage temporaires des fonctions isocyanates bien connus
25 de l'homme de l'art tels que les oximes, les pyrazoles, les triazoles, les imidazoles, les lactames, les cétoesters, l'ensemble de ces composés pouvant porter un ou plusieurs substituants. On peut ainsi citer à titre d'exemples non limitatifs la méthyléthylcétoxime, le 3,5 diméthylpyrazole, l'épsilon caprolactame...
- 30 - les alkoxyasilanes à fonctions nucléophiles tels que par exemple les amino ou thio alkyle trialkoxyasilanes,
- les hydroxyalkyl acrylates
- des allongeurs de chaîne tels que des diamines, des diols ou polyols

Ces composés peuvent être mis en réaction en phase organique ou phase aqueuse.

Dans le cas de revêtements de type polyuréthane ou polyurée, les coréactifs

5 des composés de l'invention peuvent être

- des poly(thi)ols acryliques dérivés de la polymérisation de composés monomères porteurs de doubles liaisons activées tels que les acrylates ou méthacrylates de (cyclo)alkyles ou d'hydroxyalkyles
- des polyamines acryliques
- 10 - des polymères poly(thi)ols ou polyamines polyesters issus de la polycondensation d'un diacide ou diester ou carbonate avec un diol ou un aminoalcool
- des polymères poly(thi)ols polycarbonates
- des composés polysiloxanes comportant des motifs alkyles porteurs de
- 15 fonctions hydroxy et/ou amino et/ou thio des polyamines
- des polyéthers porteurs de fonctions hydroxyles et / ou amines et/ou thiols fonctions hydroxyles
- des composés polypréniques à fonctions hydroxylés ou acides carboxyliques
- des alkoxysilanes

20

ou des composés polymères à fonctions hydroxyles, thiols ou amines masquées temporairement. A titre d'exemple de ces fonctions masquées on peut citer les imines, les dioxolanes, les acétals, etc....

- 25 La synthèse de ces polymères et les monomères constitutifs de ces polymères sont largement connus de l'homme de l'art. A titre d'exemples de monomères porteurs de double liaisons on peut citer les acrylates et méthacrylate de n butyle, de cyclohexyle, de méthyle, d'isopropyle, de tertibutyle, l'acrylamide et le méthacrylamide ainsi que leurs dérivé N alkylés, les acides acrylique et
- 30 méthacryliques, le styrène, le butadiène, les dérivés vinyliés.

Comme exemples non limitatifs de monomères de la réaction de polycondensation on peut citer l'acide adipique, l'acide succinique, glutarique, dodécanedioïque, l'acide phthalique, les esters de ces diacides, les carbonates

d'alkylène tels que le carbonate de méthyle, le carbonate d'éthyle, le carbonate de propylène ou d'éthylène, les diols tels que butane diols, hexane diols, cyclohexanediols...

- 5 A titre d'exemple de composés polyéthers ou polymères époxy on peut citer l'oxyde d'éthylène, ou de propylène

Des composés tels que pigments, additifs de rhéologie, catalyseurs, charges diverses peuvent être ajoutées aux formulations pour apporter les propriétés
10 recherchées.

Les exemples suivants sont représentatifs de l'invention.

15

Méthodes analytiques :

- Dosage des fonctions isocyanates : On utilise la méthode standardisée de dosage des fonctions isocyanates par la méthode dite de la dibutylamine.
- 20 Dosage en retour par une solution titrée d'HCL, de la N,N dibutylamine non consommée par la réaction avec les fonctions isocyanates du mélange à doser. La différence entre la N,N dibutylamine ayant réagi et la quantité introduite permet de mesurer le titre en fonctions isocyanates du mélange à doser.
- 25 Détermination des Mn et Mw des polymères :
- On utilise la chromatographie de perméation de gel comme méthode de détermination des masses moléculaires moyenne en nombre et en poids. Des étalons de polystyrène de poids moléculaire connu sont utilisés pour calibrer les colonnes de perméation de gel. Le solvant d'élution utilisé est un bon solvant
- 30 des polymères étalons et des polymères à analyser. Il est choisi en tenant compte des contraintes apportées par la méthode de détection des polymères (réfractométrie ou analyse par absorption ultraviolet ou analyse par infrarouge). Ce solvant est choisi parmi les éthers tels que le tétrahydrofurane, les dérivés chlorés tels que le dichlorométhane...

On compare le volume d'élution des polymères à analyser aux volumes d'élution des polymères étalons et on en déduit ainsi la masse moléculaire. Les oligomères élués constitutifs du mélange à analyser peuvent aussi être récupérés séparément pour analyse et caractérisation par diverses techniques d'analyse structurale tels que RMN H1, RMN C13, infra rouge....

Ces techniques permettent une excellente détermination des quantités d'oligomère de poids moléculaire inférieur à 1500.

Détermination de la viscosité

Deux méthodes donnant des résultats sensiblement identiques sont utilisées pour déterminer la viscosité, les résultats sont donnés pour une température de 25°C.

La première méthode s'appuie sur la Norme NF T 30 – 029 d'octobre 1980 méthode d'utilisation d'un viscosimètre rotatif pour la mesure de la viscosité

dynamique apparente des vernis peintures et préparations associées.

Pour ce faire, on utilise un rhéomètre de marque Rhéovisco LV8, la température de travail est de 25°C. Le choix de l'appareillage et les conditions opératoires retenues sont fonction du domaine de viscosité. Ainsi pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 5000 mPa s on utilise le cylindre L2 avec une vitesse de 6 tours / minutes, pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 20 000 mPa s on utilise le cylindre L3 avec une vitesse de 6 tours / minutes et pour une plage de viscosités comprises entre 0 et 1000 mPa s on utilise le cylindre L1 avec une vitesse de 6 tours / minutes.

Une seconde méthode utilisée pour mesurer la viscosité est la méthode dite à la chute de bille. La valeur mesurée est très proche de la valeur donnée par la méthode précédente.

On utilise une bille en inox de densité ($d = 7,8$) et de diamètre connu (2 mm).

On introduit dans un tube à essai de diamètre 20 mm et de hauteur 20 cm le polyisocyanate de viscosité inconnue. Le tube possède deux repères espacés de 10 cm. Il est conditionnée à la température de mesure 25°C par trempage dans un bain thermostaté et régulé.

On pose une bille sur le dessus du liquide et on mesure le temps qu'elle met pour parcourir la distance entre repères. La valeur de la viscosité est obtenue par application de la formule suivante et s'exprime en mPa.s à 25°C.

Viscosité à 25°C = $1,11 \cdot t \cdot 100$ avec t le temps de chute de bille pour une distance de 10 cm entre repères en secondes.

Exemples de synthèse

Exemple 1 : Composition polyisocyanate à motif biuret et acylurée

10

On dispose d'un réacteur de 2l inerté à l'azote, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, et de soupapes d'évacuation de gaz, et d'un tube plongeant raccordé à un second réacteur tubulaire ascendant de 40 cm de longueur et 1 cm de diamètre, préchauffé à environ 200°C, et balayé par de l'azote. Ce réacteur tubulaire étant lui-même raccordé à un dispositif d'alimentation d'eau liquide.

15

Dans le réacteur de 2 litres, on introduit 1000g de hexaméthylène diisocyanate (HDI). Le titre NCO de départ est de 1,19. La température du milieu réactionnel est de 21°C. On ajoute 2,58 g d'une solution de dibutylphosphate (DBP) à 50% poids dans le 2éthyl hexanol et 0,89g d'acide propionique. Les ratios molaires respectifs DBP / HDI et Acide propionique / HDI sont de $1 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3}$. Le milieu réactionnel est agité à 250 tours par minutes. La température du milieu réactionnel est portée à 140 °C.

20

Dans le dispositif d'alimentation d'eau, on introduit 19 g d'eau soit un ratio molaire HDI / H₂O de 5,65.

25

On injecte en 1 heure les 19 g d'eau qui passe de l'état liquide à l'état vapeur dans le réacteur tubulaire balayé à l'azote (120 l / heure). La réaction démarre immédiatement et on observe dans un dégagement de dioxyde de carbone. La température du réacteur est maintenu à 140°C.

30

Le titre NCO du milieu réactionnel après 20 minutes d'injection d'eau est de 1,138. Après 35 minutes il est de 1,060.

A la fin de l'injection de l'eau, le titre NCO est de 0,961 mole pour 100g.

On observe pratiquement pas de particules insolubles de polyurée de HDI

La réaction est laissée sous agitation encore 2 heures, temps au bout duquel le titre NCO du milieu réactionnel se stabilise à 0,901 mole pour 100g. Le taux de transformation en HDI est de l'ordre de 48,7%.

- 5 Le milieu réactionnel est alors filtré sur un fritté N°1 pour donner un taux d'insolubles de 20,5 mg pour une masse de milieu réactionnel récupérée de 961g.

- 10 860 g du milieu réactionnel sont ensuite purifiés par 2 distillations successives de l'HDI monomère sur un appareil à film mince sous vide de 0,2 mBar et à 160°C avec un débit de 400g / heure pour le premier passage et 200g / heure pour le second passage.

- 15 On récupère 310g d'une composition polyisocyanate à motifs biurets et acylurée dont le titre NCO est de 22,5% et la viscosité à 25°C est de 4850 mPa s. Le taux de HDI monomère est inférieur à 0,5%.

L'analyse par chromatographie de perméation de gel couplée à l'analyse infra rouge et appuyée par l'analyse RMN C13 permet de montrer que

- 20 - la teneur en acylurée vrai de HDI et d'acide propionique est de 1,5% poids
- la teneur en biuret vrai est 43%
- la teneur en dimère de HDI est de 4,3%.

25 Exemple 2 : Composition polyisocyanate à motif biuret et acylurée

On dispose du même type de montage de réacteurs que dans l'exemple 1 et on procède de la même manière sauf que l'on travaille avec 1500g de HDI, 3,1g d'acide propionique, et 23g d'acide para toluène sulfonique (pTSA) à 20 % poids dans le 2 éthyl hexanol comme catalyseur acide fort.

- 30 La quantité d'eau est de 25 g.

Les ratio molaires respectifs sont : pTSA / HDI : $3 \cdot 10^{-3}$ / ac propionique / HDI : $5,2 \cdot 10^{-3}$ / HDI / H₂O : 6,4

Le titre du milieu réactionnel après ajout de l'acide propionique et de la solution de catalyseur pTSA est de 1,146.

Le titre NCO du milieu réactionnel après 45 minutes d'injection d'eau est de 0,950.

- 5 A la fin de l'injection de l'eau, le titre NCO est de 0,871 mole pour 100g.
On observe pratiquement pas de particules insolubles de polyurée de HDI

- 10 La réaction est laissée sous agitation encore 2 heures, temps au bout duquel le titre NCO du milieu réactionnel se stabilise à 0,834 mole pour 100g. Le taux de transformation en HDI est de l'ordre de 55 %.

Le milieu réactionnel est alors filtré sur un fritté N°1 pour donner un taux d'insolubles de 38 mg pour une masse de milieu réactionnel récupérée de 1430 g.

15

La composition polyisocyanate à motifs biurets et acylurée obtenue après distillation présente un titre NCO de 21,8%.

- 20 Le taux de HDI monomère est inférieur à 0,5%. Le taux d'acylurée de HDI et d'acide propionique est de 2,3%. La teneur en dimère de HDI est de 4%. La teneur en biuret vrai est de 40%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de synthèse de composition polyisocyanate comportant des acylurées caractérisé par le fait que l'on soumet une composition dite initiale
5 comportant des dérivés comportant au moins deux fonctions isocyanate à l'action d'au moins deux acides dont l'un au moins est un acide fort ($pK_a \leq 3$) et dont un autre au moins est un acide de force moyenne ($3 \leq pK_a \leq 6$) à une température au moins égale à 50°C.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'au moins un des dérivés isocyanates est un monomère.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que les dérivés monomères représentent au moins 1/3, avantageusement 1/2 en
15 masse de la dite composition initiale.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le dérivé monomère, les dérivés monomères, représentent au moins 90%, avantageusement 95% en masse de la dite composition initiale.
- 20 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le dérivé monomère, ou qu'au moins un des dérivés monomères, est au moins partiellement aliphatique, c'est-à-dire qu'au moins une des, avantageusement deux des, de préférence toutes les fonctions isocyanates du motif diisocyanate
25 est portée par un carbone d'hybridation sp^3 .
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret et par le fait que ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une
30 amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide.
7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que ladite composition polyisocyanate comporte des dérivés à fonction biuret et par

le fait que ladite composition initiale est en outre mise en contact avec une amine ou un réactif aminogène, avantageusement de l'eau sous la forme d'un fluide, le rapport molaire entre l'amine (engendrée ou introduite) et la somme des monomères exprimée en mole étant choisi dans l'intervalle fermé (c'est-à-dire
5 contenant les bornes) allant de 1/2 à 1/50, avantageusement dans celui allant de 1/3 à 1/25.

8. Procédé selon les revendications 6 et 7, caractérisé par le fait que ladite composition initiale est mise en contact avec de l'eau en présence desdits
10 acides moyen(s) et fort(s), avantageusement préalablement ajoutés.

9. Procédé selon les revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'acide fort est choisi parmi les acides aliphatiques ou aromatiques sulfoniques, phosphoniques y compris carboxyliquephosphonique, ester phosphorique
15 perhalogénoalcanoïques.

10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que les acides moyens sont choisis parmi les acides carboxyliques aliphatiques ou aromatiques.

20

11. Procédé selon les revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l(es) acide(s) moyen(s) est(sont) au moins partiellement introduit dans le milieu réactionnel sous la forme d'un précurseur.

25 12. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que l(es) acide(s) fort(s) est(sont) au moins partiellement introduit dans le milieu réactionnel sous la forme d'un précurseur.

13. Procédé selon les revendications 1 à 12, caractérisé par le fait
30 qu'au moins un des acides moyens diffère d'au moins un acide fort d'au moins une unité de pK, avantageusement 2.

14. Procédé selon les revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) fort(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la

somme des fonctions acides fortes exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimé en mole soit au moins égal à 0,1‰, avantageusement à 0,5 ‰, de préférence à 1 ‰.

5 15. Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) fort(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides forte exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimé en mole soit au plus égal à 2%, avantageusement à 1 %.

10 16. Procédé selon les revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) moyen(s) est choisi de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au moins égal à 2 ‰, avantageusement à 5 ‰, de préférence à 1 %.

15 17. Procédé selon les revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que la teneur en acide(s) moyen(s) est choisie de manière que le rapport molaire entre la somme des fonctions acides moyens exprimée en équivalent, et la somme des monomères exprimée en mole soit au plus égal à 10%,
20 avantageusement à 5 %.

 18. Procédé selon les revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que ledit acide fort est introduit sous une forme diluée avantageusement par au plus 50 fois, de préférence par une à vingt fois sa masse de diluent.

25 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que ledit acide fort est dilué dans de l'eau

 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que ledit
30 acide fort est dilué dans un alcool de C1 à C14, avantageusement de C3 à C10.

 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que ledit acide fort est dilué dans ledit acide moyen

22. Composition isocyanate comportant au moins 1% (en masse), avantageusement au moins 1,5%, de préférence au moins 2% en masse d'acylurée d'au plus 5 motifs di-amino.

5 23. Composition selon la revendication 22, caractérisé par le fait qu'elle comporte au moins 1% de monoacylurée.

24. Composition selon les revendications 22 et 24, caractérisé par le fait qu'elle comporte au moins 2% diacylurée correspondant à un acide au moins
10 bifonctionnel.

25. Composition selon les revendications 20 à 24, caractérisé par le fait qu'elle comporte en masse au moins 10%, avantageusement 15, de préférence 25% de biuret vrai.

15

26. Composition selon les revendications 20 à 25, caractérisé par le fait qu'elle comporte en masse au plus 4/5, avantageusement 2/3, de préférence au plus 1/2 % de biuret vrai.

20 27. Composition selon les revendications 20 à 26, caractérisé par le fait que le rapport massique entre les mono acylurées (numérateur) et les oligomères d'au moins six motifs di-amino est au moins égale à 2%, avantageusement à 5%, de préférence à 7%.

25 28. Composition selon les revendications 20 à 27, caractérisé par le fait que le rapport massique entre les monoacylurées (numérateur) et les oligomères d'au moins six motifs di-amino est au plus égal à 50%, avantageusement à 40%, de préférence à 20%.

30